

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-142056

(43)Date of publication of application : 14.06.1988

(51)Int.Cl. C08L 67/00
C08L 15/00
C08L 51/04

(21)Application number : 61-288472

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.1986

(72)Inventor : ONO TOSHIO
NAGANO MASANOBU
MAEHARA KAZUMI
MIYAJI TAKUMI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer composition having improved flexibility and compression set, by blending a specific amount of a rubber component containing a specific amount or more of crosslinked rubber in a polyester elastomer component.

CONSTITUTION: A composition obtained by dispersing and blending (A) 25W95wt.% block copolymer having high-melting polymer segments consisting essentially of aromatic polyester units and low-melting polymer segments consisting essentially of aliphatic polyether and/or aliphatic polyester units with (B) 5W75wt.% rubber with ≥ 20 wt.% gel content, preferably prepared by copolymerizing a crosslinking monomer, e.g. divinylbenzene, diallyl phthalate, etc., in producing acrylonitrile-butadiene rubber, acrylic rubber, etc., and preferably further copolymerizing 0.01W15wt.% monomer having functional group, e.g. carboxyl group, epoxy group, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B2)

平5-79256

⑬ Int. Cl.⁵C 08 L 67/02
21/00

識別記号

LNZ
LBQ

庁内整理番号

8933-4J
8218-4J

⑭公告 平成5年(1993)11月1日

発明の数 1 (全11頁)

⑮発明の名称 熱可塑性エラストマー組成物

⑯特 願 昭61-288472

⑰公 開 昭63-142056

⑱出 願 昭61(1986)12月3日

⑲昭63(1988)6月14日

⑳発 明 者 小 野 寿 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
㉑発 明 者 永 野 政 信 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
㉒発 明 者 前 原 一 美 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
㉓発 明 者 宮 地 巧 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
㉔出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
㉕代 理 人 弁理士 奥山 尚男 外2名
審 査 官 佐 藤 健 史

1

2

⑳特許請求の範囲

1 (A) ポリエステルエラストマー成分25~95重量%中に、(B) ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルフマレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートから選ばれた少なくとも1種の架橋性単量体によつて架橋されたゴムであつて、ゲル分を20%以上含有するゴム成分75~5重量%を分散混合してなる熱可塑性エラストマー組成物。

2 (B) ゴム成分が、ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロブレンゴムなどのジエン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴムなどの非ジエン系ゴムまたは水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、水素化スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体ゴムなどの水素化ゴムから選ばれた少なくとも1種のゴムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3 (B) ゴム成分が、カルボキシル基、エポキシ

基、アミノ基、ヒドロキシ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有するゴムである特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5 4 (B) ゴム成分が、カルボキシル基、エポキシ基、ヒドロキシ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する単量体を0.01~15重量%共重合したゴムである特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10 5 (B) ゴム成分の分散粒子径が100000Å以下である特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

15 6 (A) ポリエステルエラストマー成分が、高融点重合体セグメントと低融点重合体セグメントとを有するブロック共重合体である特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

発明の詳細な説明

a 産業上の利用分野

本発明は柔軟性に富み、圧縮永久歪が改良された熱可塑性エラストマー組成物に関する。

b 従来の技術

3

熱可塑性ポリエステルエラストマーは、ポリエステルとポリエーテル繰返し単位またはポリエステルとポリエステルのポリマー主鎖中に有する多重ブロック共重合体であり、機械的性質、耐熱性および耐油性に優れている。

しかしながら該ポリエステルエラストマーは、上記のような優れた特徴を有しているが、その用途の拡大を制約する欠点を有する。すなわち、エラストマーとしては、硬度が高く、かつ柔軟性および圧縮永久歪が劣る。これを改良し、柔軟な材料とするためには、ポリマー中の軟質セグメントの含有量を多くする必要がある。ところが、該ポリエステルエラストマー中に軟質セグメントの含有量を多くすると強度の低下が大きく、また耐熱性および耐油性も劣ることが知られている。軟質化する他の方法として軟化剤を添加する方法が知られているが、この方法では使用中に軟化剤のブリード現象が起こるといふ欠点がある。

上記欠点を改良して、熱可塑性ポリエステルエラストマーを軟質化する方法として、ポリエステルエラストマーにポリスチレン型ブロック共重合体を配合して軟質化する方法（特開昭50-82162号）、またポリエーテルエステルブロック共重合体に α -オレフィン- α 、 β -不飽和カルボン酸の共重合体に1~3価の金属を付加したアイオノマー樹脂を配合して軟質化する方法（特開昭59-184251号）が提案されている。しかし、これらの方法で軟質化したポリエーテルエステルエラストマーは、圧縮永久歪が大きいという欠点がある。

また、熱可塑性エラストマーの圧縮永久歪を改良する方法として、コラン等は *Rubber Chemistry and Technology* **53**, 141(1980) に、ポリプロピレンとエチレン-プロピレンゴムからなる組成物の圧縮永久歪を改良するために、動的加流という方法を提案している。しかし、この方法は、ゴムと樹脂を高温熔融状態下に混練りし、ゴムを架橋する方法であるが、架橋に要する時間が長いことや動的加硫時の条件によつて物性が左右され、製品の品質が安定しないという欠点がある。

さらにまた、ポリエーテルエステルエラストマーにカルボキシル基を含有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体もしくはスチレン-ブタジエン共重合体および多価金属の酸化物を熔融配合

4

することにより、柔軟かつ圧縮永久歪の改良されたポリエーテルエステルエラストマーを得る方法（特開昭54-39457号）が提案されている。しかし、この方法では、使用できるゴム成分が限られること、その量も5~30重量%に限られることなどの制約があり、また得られたポリエーテルエステルエラストマーの圧縮永久歪が未だ十分でないなどの問題がある。

c 発明が解決しようとする問題点

このように、ポリエステルエラストマーは機械的性質、耐熱性および耐油性に優れているため、その用途の拡大が望まれているが、柔軟性および圧縮永久歪が劣る欠点がある。

d 問題点を解決するための手段

本発明者らは、上記の点に鑑みて鋭意研究した結果、ポリエステルエラストマー(A)を軟化する手段としてゴム(B)を加え、そのゴム(B)中に特定の架橋性単量体によつて架橋されたゴム成分の含有量を特定の値にすることにより、柔軟性および圧縮永久歪の優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができることを見出し、本発明を達成することができたものであり、すなわち、本発明は、
(A) ポリエステルエラストマー成分25~95重量% 中に、

(B) ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジリルフマレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートから選ばれた少なくとも1種の架橋性単量体によつて架橋されたゴムであつて、ゲル分を20%以上含有するゴム成分75~5重量%

を分散混合してなる熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

本発明の(A)ポリエステルエラストマーは、ポリエステルブロック共重合体であり、その重合体連鎖中に芳香族ポリエステル単位から主としてなる高融点結晶性セグメント(C)と、脂肪族ポリエーテル単位aおよび/または脂肪族ポリエステル単位(b)から主としてなる低融点重合体セグメント(D)とを有する。

上記に用いられるハードセグメントである高融点結晶性セグメント(C)の芳香族ポリエステル単位は、酸成分とグリコール成分とから形成されるが、この酸成分は実質的にテレフタル酸および/または2, 6-ナフタレンジカルボン酸であ

5

る。また、テレフタル酸もしくは2, 6-ナフタレンジカルボン酸の他に少量のイソフタル酸等の他の芳香族ジカルボン酸あるいはアジピン酸、セバチン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸を併用してもよい。

また上記芳香族ポリエステル単位を形成するグリコール成分は、炭素数2~12のグリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、デカンジオール等である。

なお、高融点結晶性セグメント(C)の融点の下限は、特に限定はないが、一般的には150℃以上が好ましく、特に好ましくは180℃以上である。

さらにまた、上記のソフトセグメントである低融点重合体セグメント(D)を構成する脂肪族ポリエステル単位(a)は、平均分子量が約400~600の範囲にあるポリアルキレングリコールで形成されるが、このポリアルキレングリコールは、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体であり、特にポリテトラメチレングリコールが好ましい。これらはその炭素数：酸素数の比が2.0~4.5のものであれば、単独ではもちろん混合物としてもちいれることもできる。

低融点重合体セグメント(D)を構成するもう一つの単位である脂肪族ポリエステル単位(b)は、脂肪族ジカルボン酸とグリコールから主としてなるが、その主たる酸成分である脂肪族ジカルボン酸は、例えばコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸である。また上記脂肪族ジカルボン酸の他に少量のイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸を併用してもよい。

また上記脂肪族ポリエステル単位(b)を形成するグリコール成分は炭素数2~12のグリコール成分であり、上記高融点結晶性セグメント(C)の芳香族ポリエステル単位を形成するグリコール成分として例示したものと同様のものである。

上記脂肪族ポリエステル単位(b)は、上記脂肪族ジカルボン酸とグリコール成分とを通常の方法で重縮合せしめて得られるものであり、ホモポリエステルでも共重合ポリエステルでもよく、あるい

6

は環状のラクトンを開環重合して得られるポリラクトン、例えばポリ-ε-カプロラクトンでもよい。その融点の上限は特に限定はないが、一般的には130℃以下が好ましく、特に好ましくは100℃以下である。

本発明に用いられる(A)ポリエステルエラストマー中のハードセグメントである高融点結晶性セグメント(C)とソフトセグメントである低融点重合体セグメント(D)との組成比は、重量比で95/5~5/95であることが好ましい。さらに好ましくは70/30~30/70である。また(A)ポリエステルエラストマーは、軟化点が100℃以上であるエラストマーが特に好適である。

本発明の(A)ポリエステルエラストマーとして特に好ましく用いられるポリエステルブロック共重合体は、高融点結晶性セグメント(C)としてポリテトラメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート-2, 6-ナフタレートを用い、低融点重合体セグメント(D)としてポリテトラメチレングリコール、ポリテトラメチレンアジペート、ポリ-ε-カプロラクトン等の脂肪族ポリエステルを用いて形成されるものである。

またジカルボン酸やグリコールの一部としてポリカルボン酸や多官能性ヒドロキシ化合物、オキシ酸などが共重合されたものでもよい。該多官能性成分は、3モル%以下の範囲で共重合せしめ、高粘度化成分として有効に作用する。該多官能性成分としては、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールまたはそれらのエステル、酸無水物などを挙げることができる。

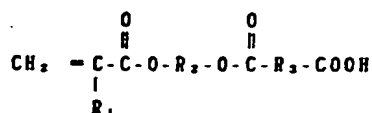
本発明の熱可塑性エラストマー組成物に用いられるもう一つの成分である(B)ゴムとしては、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、n-ブチルアクリレート-ブタジエン共重合体、n-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、2-エチルヘキシルアクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などの(メタ)アクリル酸アルキルエステル-ブタジエン系共重合体などのジエン系ゴム、またはエチレン-プロ

ビレンゴム、エチレンープロピレンターポリマーゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴムなどの非ジエン系ゴムまたは水素化アクリロニトリルーブタジエンゴム、水素化スチレンーブタジエンブロック共重合体ゴムなどの水素化ゴムを挙げることができる。これらのうち特に好ましいのは、アクリロニトリルーブタジエンゴム、アクリルゴムである。

上記ゴムの中では、乳化重合により製造できるもの、またはゴム溶液等を乳化してラテックス状にできるゴムが好ましい。

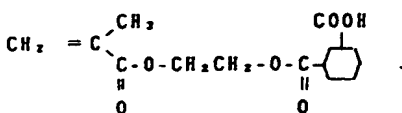
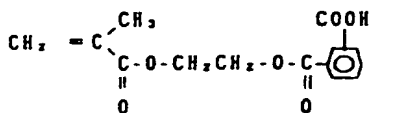
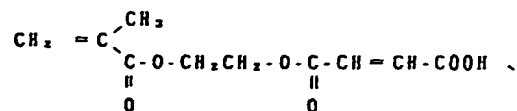
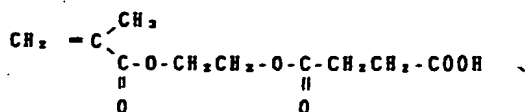
前記(B)ゴム成分は、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基およびヒドロキシ基含有ビニル化合物から選ばれた少なくとも1種を前記(B)ゴム成分を製造する際に共重成分として用いることによつて製造されたカルボキシル基、エポキシ基、アミノ基およびヒドロキシ基から選ばれが少なくとも1種で変性されたゴム成分を上記ゴム成分に代えて用いることが好ましい。これらのうちでは上記カルボキシル基、エポキシ基またはヒドロキシ基変性ゴム成分を用いることによつて、熱可塑性エラストマー組成物の機械的性質が改良されるので好ましい。

前記カルボキシル基を含有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノマーまたはジカルボン酸を挙げることができる。さらにジカルボン酸の酸無水基物または下記的一般式で示されるモノアルキルエステル、モノアミド類も使用することができる。



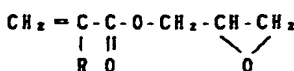
〔式中、R₁はHまたはCH₃、R₂はC₂~C₆のアルキレン基、R₃はフェニレン、シクロヘキシレン、C₂~C₆のアルキレン基または2価の不飽和炭化水素基を表わす。〕

具体的なカルボキシル基含有ビニル単量体としては、



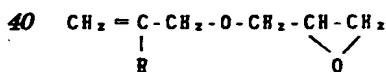
などがあり、さらにコハク酸モノー(メタ)アクリロオキシエステル、マレイン酸モノー(メタ)アクリロオキシエステル、フタル酸モノー(メタ)アクリロオキシエステル、ヘキサヒドロフタル酸(メタ)アクリロオキシエステル、コハク酸モノー(メタ)アクリロオキシプロピルエステル、マレイン酸モノー(メタ)アクリロオキシプロピルエステル、フタル酸モノー(メタ)アクリロオキシプロピルエステル、ヘキサヒドロフタル酸モノー(メタ)アクリロオキシプロピルエステル、アジピン酸モノー(メタ)アクリロオキシエチルエステルおよびマロン酸モノー(メタ)アクリロオキシエチルエステルなどが挙げられる。これらカルボキシル基を含有するビニル単量体の中では、アクリル酸またはメタクリル酸を使用することが好ましい。

前記エポキシ基を含有するビニル単量体としては、分子中にビニル基とエポキシ基を含有する化合物全てが使用可能である。好ましいエポキシ基含有ビニル化合物としては、一般式



〔式中、Rは水素原子、低級アルキル基あるいはグリシジルエステル基で置換された低級アルキル基を表わす。〕

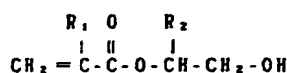
で示される化合物および一般式



〔式中のRは上記式と同じ〕
で示される化合物がある。

好ましい具体的化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジールエーテルがあり、とくに好ましいエポキシ基含有ビニル化合物は、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジールエーテルである。これらのエポキシ基含有ビニル化合物は、1種または2種以上で使用される。

さらにヒドロキシ基を含有するビニル単量体としては、一般式



〔式中、 R_1 は水素またはメチル基、 R_2 は水素または炭素1～6のアルキル基を表わす。〕で表わされるアクリル酸エステル化合物を挙げることができる。これらの中ではヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートが好ましい。

これらのカルボキシル基、エポキシ基、またはヒドロキシ基を有する単量体は、ゴム重合体成分中に0.01～15重量%、好ましくは0.1～10重量%の割合で共重合されていることが好ましい。0.01重量%未満では改良効果が乏しく、また15重量%を超えると共重合体のガラス転移温度が高く、ゴムの物性が劣ることとなるため、好ましくない。

本発明において使用される(B)ゴム成分は、ゲル分を20%以上含有することが必要である。

ゴム中のゲル分は、ゴムの細片をメチルエチルケトンやトルエンなどの良溶媒に溶解し、不溶分の含有量を測定することにより求めることができる。詳細には実施例1において記載した方法により測定することができる。

ゲルの含有量が、(B)ゴム中20%以上であることが必要であり、好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上である。ゲルの含有量が20%未満では、本発明の熱可塑性エラストマーの圧縮永久歪が大きく、エラストマーとしての性能が劣ることとなる。

上記ゲル分を含むゴムは、ゴムの製造時に架橋性単量体を共存させて共重合することにより製造することができる。この方法によると微細なゲル分を含むゴム粒子を得るとができるため、品質

の優れた組成物を安定的に生産することができる。

上記架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルフマレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートから選ばれた少なくとも1種の架橋性単量体が挙げられる。

上記架橋性単量体の使用量は、好ましくは0.01～20重量%であり、さらに好ましくは0.1～10重量%である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、前記(A)ポリエステルエラストマーと、(B)ゴム成分とを特定の比率で混合することによって製造される。

(B)ゴム成分は、(A)成分中に分散混合していることが好ましく、その粒子径は100000Å以下が好ましく、さらに好ましくは10000Å以下、特に好ましくは5000Å以下、就中3000Å以下である。

上記各成分の混合比率は、(A)ポリエステルエラストマー成分が25～95重量%、好ましくは35～90重量%であり、ゴム成分(B)は75～5重量%、好ましくは65～10重量%である。前記ゴム成分(B)が75重量%を越えると、得られる組成物の流動性が低下し、加工が困難となる。また5重量%以下では得られる組成物の柔軟性の向上効果が十分認められない。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物における発明の効果を発揮させるためには、混合時の温度をポリエステルエラストマー成分(A)の融点以上に設定するのが好ましい。混合時のポリエステルエラストマー成分の温度が融点より低いと、混合時の攪拌トルクが高くなるばかりでなく、混合が不充分となり、生成した組成物の物性が充分発揮されないのが好ましくない。また混合時の温度が高すぎると、ゴム成分(B)の軟質成分が熱分解による劣化などを引き起し、物性の高い組成物が得られないのが好ましくない。

したがって、混合時の温度は好ましくはポリエーテルエステルアミドの融点より5℃以上、さらに好ましくは10℃以上高くし、好ましくは300℃以下、より好ましくは280℃以下である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造において、各成分を溶融混合する装置としては、開放型ミキシングロールや非開放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサーなどの

11

公知のものを使用することができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、流動性および機械的強度を損わない範囲で、充填剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、カーボン繊維など、あるいは着色剤、例えばカーボンブラック、群青、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、紺青、アゾ顔料、ニトロ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料などを配合することができる。

またプロセスオイル、またはエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジベブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジメチルイソフタレート、ジウンデシルフタレートなどのフタル酸エステル類、トリクレジルホスフエート、トリエチルホスフエート、トリブチルホスフエート、トリ-2-エチルヘキシルホスフエート、トチメチルホスフエート、トリブトキシエチルホスフエート、トリス・クロロエチルホスフエート、トリス・ジクロロプロピルホスフエート、縮合リン酸エステル、トリフェニルホスフエート、トリキシレニルホスフエート、クレジルジフェニルホスフエート、キシレニルジフェニルホスフエート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフエート、トリラウリルホスフエート、トリセチルホスフエート、トリステアシルホスフエート、トリオレイソホルホスフエートなどのリン酸エステル類、トリメリット酸オクチルエステル、トリメリット酸イソノニルエステル、トリメリット酸イソデシルエステルなどのトリメリット酸エステル類、ジペンタエリスリトールエステル類、ジオクチルアジベート、ジメチルアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジイソブチルアジベート、ジブチルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジブチルジグリコールアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケ

12

ート、メチルアセチルリシノレートなどの脂肪酸エステル類、ピロメリット酸オクチルエステルなどのピロメリット酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル（例えばエポキシ化脂肪酸オクチルエステル）などのエポキシ系可塑剤、アジピン酸エーテルエステル、ポリエーテルエステル、ポリエーテルなどのポリエーテル系可塑剤などの可塑剤を1種または2種以上併用することができる。

可塑剤は本発明の組成物の流動性向上、および硬度を下げる目的などで使用されるが、可塑剤の使用目的に応じて本発明のA成分またはB成分に選択的に入るもの、または両成分に入るものなどを適宜選定することができる。

本発明の組成物に上記可塑剤を使用する場合、ブリード性からフタル酸エステル類、リン酸エステル類、エポキシ系可塑剤、ポリエーテル系可塑剤などが好ましく、さらに好ましくはフタル酸エステル類およびポリエーテル系可塑剤である。

フタル酸エステル類は主にA成分の可塑化に効果があり、ポリエーテル系可塑剤は主にB成分の可塑化に効果がある。

フタル酸エステル類の使用に当り射出成形時の揮発成分量を少なくする目的から分子量300以上、好ましくは400以上のものを、使用する全可塑剤量中20%以上使用することが好ましい。ポリエーテル系可塑剤の中で好ましいものは、ポリエーテルエステル系で分子量400以上のものである。

上記可塑剤は本発明のA+B成分100重量部に對して1~200重量部の範囲で使用される。

また、液状NBR、液状アクリルゴム、液状ポリブタジエンゴムなど液状ゴムを、機械的強度を損なわない範囲で配合することにより、流動性を改善することができる。

さらに、混合時にフェニレンジアミン系酸化防止剤（大内新興化学工業㈱製ノクラックCD、ノクラックTD、ノクラックG1、アスピック）やイミダゾール系酸化防止剤（大内新興化学工業㈱製ノクラックMB、ノクラックMMB）やヒンダードフェノール系酸化防止剤（BHT）各種紫外線吸収剤を加えることができる。

また、スチレン-ブタジエンブロック重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンラジアルテ

13

レブロック重合体などの芳香族ビニル共役ジェン系ブロック共重合体および該ブロック共重合体の水素化物、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、PET、PBT、ポリアセタール、ポリアミド、エポキシ樹脂、フッ化ビニリデン、ポリスルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、PPS樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、PPO樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ゴム変性PPO樹脂、スチレン-アレイミド系共重合体、ゴム変性スチレン-マレイミド系共重合体、ポリエステル系エラストマー以外のエラストマー、例えばポリアミド系エラストマーなどの樹脂や熱可塑性エラストマーなどと適宜ブレンドすることができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の用途としては、ボディパネル、バンパー部品、サイドシールド、ステアリングホイール、ジョイントブーツ、ストラットサスペンションブーツ、モール、ハンドルなどの自動車部品、靴底、サンダルなどの履物、電線被覆、コネクタ、キャッププラグなどの電気部品、ゴルフクラブグリップ、野球バットのグリップ、自動車やオートバイのグリップ、水泳用フィン、水中眼鏡などのレジャー用品、ガスケツト、防水布、油圧ホース、燃料ホース、フレオンガス用ホース、パワステホース、コイルチューブ、パッキング、ロール、ガーデンホース、ベルトキーボード、カーコード、カッブリング、ダストブーツ、Oリングなどの素材として使用することが考えられる。

e 実施例

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に何ら制限されるものではない。

また、物性の測定は下記の方法によって実施した。

実施例 1

下記に示す乳化重合処方を用い、内容積20ℓのオートクレーブ中において、下記の重合条件で乳化重合を行うことによつて製造した。

乳化重合処方

モノマー

| | |
|----------|-----|
| アクリロニトリル | 34部 |
| ブタジエン | 59 |

14

| | |
|---|-------|
| メタクリル酸 | 6 |
| ジビニルベンゼン | 1 |
| 水 | 220 |
| ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル 〔「エマルゲン」花王石鹼(株)製〕 | 5 |
| 第三級ドデシルメルカプタン | 0.2 |
| 過硫酸アンモニウム | 0.25 |
| シアノエチル化ジエタノールアミン | 0.15 |
| 合計 | 325.6 |

10 重合転化率が90%に達したのち、モノマー100部当たり0.2部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加し、重合を停止させた。得られた重合生成物を加温し、減圧下で約70℃にて水蒸気蒸留によつて残留モノマーを回収したのち、老化防止剤として

15 アルキル化フェノール 2部を添加し、次いで耐圧管に得られたラテックスを入れ、110℃に加温してラテックスを凝固せしめ、そののち凝固物を80℃で真空乾燥し、架橋カルボキシ変性NBRゴムを得た。

20 上記に得られた架橋カルボキシ変性NBRゴム1gを細断してメチルエチルケトン100gを加え、25℃で一夜放置したのち、高速遠心分離機を用いてゲルを沈降させ、上澄液を濾過して除いた。得られたゲルにメチルエチルケトンを加えて攪拌したのち、遠心分離を行い、上澄液を濾過して除いた。さらに同様の操作を2回繰り返した。その結果、ゲル状ゴム0.835gが得られた。したがって、上記架橋カルボキシ変性NBRゴム中のゲル分を含むゴムの含有率は83.5%と求められた。

30 ポリエーテルエステルエラストマー（東洋紡(株)製ベルブレンP40H）25gと、上記で得られた架橋カルボキシ変性NBRゴム25gとをブラベンダーを用いて180℃にて回転数60rpmで5分間混練したのち、直ちに取出しロールにより1mmの厚さのシートに成形した。そして、190℃の熱プレスにより10分間加熱し、さらに30℃の冷プレスに移して冷却しながら100kg/cm²の圧力をかけてプレス成形した。得られた厚さ1mm、長さ11cm、巾9cmのシートより、JIS K-6301の方法にしたがってJIS 3号ダンベル状試験片を打ち抜き、この試験片についてJIS K-6301の方法にしたがって引張試験を実施した。また硬度および圧縮永久歪についてもJIS K-6301の方法のしたがって測定した。その結果を表-1に示す。

15

実施例 2~3

実施例 1 のペンブレン P40H と架橋カルボキシ変性 NBR ゴムの量をそれぞれ 35g、15g と 15g、35g に変えたほかは実施例 1 と同様の方法によって組成物を調製し、その物性を測定した。その結果を表-1 に示す。

比較例 1

実施例 1 の乳化重合処方のうち、ジビニルベンゼンの量を変量し、ゲル分を含むゴムの含有率が 10% 以下の架橋カルボキシ変性 MBR ゴムを得た。この架橋カルボキシ変性 NBR ゴム 25g とペンブレン P40H 25g とを実施例 1 と同様にして混練成形したのち、その物性を評価した。その結果を表-1 に示す。

実施例 4

実施例 1 で調製した架橋カルボキシ変性 NBR ゴムの代わりに、架橋 NBR (日本合成ゴム㈱製 NBR N201S) を用いて組成物を調製し、その物性を評価した。その結果を表-1 に示す。

実施例 5

実施例 1 のペルブレン P40H の代わりに、ポリエーテルであるペルブレン S2000 (東洋紡績㈱製) を用い、混練温度を 220℃ とした他は実施例 1 と同様にして組成物を調製し、その物性を評価した。その結果を表-1 に示す。

比較例 2

比較例 1 で得られた架橋カルボキシ変性 NBR ゴム 25g とペルブレン S2000 25g を混練して組成物を調製し、その物性を評価した。その結果を表-1 に示す。

実施例 6

実施例 1 で用いた架橋カルボキシ変性 NBR ゴムの代わりに、下記の配合処方にしたがって重合して得られた架橋カルボキシ SBR ゴム (ゲル分を含むゴムの含有率 77%) を使用した他は実施例 1 と同様にして組成物を調製し、その物性を評価した。その結果を表-1 に示す。

架橋カルボキシ SBR ゴム配合処方

| | |
|----------|-----|
| スチレン | 23部 |
| ブタジエン | 76部 |
| ジビニルベンゼン | 1部 |

比較例 3

比較例 1 で得られた架橋カルボキシ変性 NBR ゴム 25g とペルブレン P40H 25g を、プラベンダー

16

を用いて、190℃ で 5 分間混練したのち、架橋剤として過酸化物 (日本油脂㈱製 パーヘキサ 25B-40) 1 部を加え、さらに 5 分間混練して組成物を調製し、その物性を評価した。その結果を表-1 に示す。

またその流動性を高化式フローテスターを用いて測定した。測定は 150℃ から 6℃/分の昇温速度で 250℃ まで昇温して行つたが、実質的な流動現象が認められずに、組成物は熱劣化した。

したがって、本発明の熱可塑性エラストマー組成物がほとんど流動性を示さないことがわかつた。

比較例 4

ジビニルベンゼンを添加しない他は比較例 1 と同様の処方でカルボキシ変性 NBR を調製した。得られたカルボキシ変性 NBR 25g およびペンブレン P40H 25g に、特開昭 54-39457 号に記載された方法にしたがって金属化合物として酸化亜鉛 3g を加え、実施例 1 と同様にしてプラベンダーによる混練を行い、組成物を得た。その組成物の物性について評価した。その結果を表-1 に示す。

実施例 7

実施例 1 のモノマー組成を下記の処方に換え、メタクリル酸の代わりにグリシジルメタクリレートを用いた架橋エポキシ変性ゴムを得た。

モノマー組成

| | |
|-------------------|-----|
| アクリロニトリル | 34部 |
| ブタジエン | 59 |
| グリシジルメタクリレート | 6 |
| エチレングリコールジメタクリレート | 1 |

次いで、表-1 に示す処方にしたがって、実施例 1 と同様にして組成物を調製し、その物性を評価した。その結果を表-1 に示す。

実施例 8、9

実施例 1 におけるモノマー組成を、下記のようにメタクリル酸と架橋性単量体の使用量を変えた他は、実施例 1 と同様にして架橋カルボキシ変性 NBR を調製し、これをポリエステルエラストマーと混練し、組成物を得た。その物性を評価し、結果を表-1 に示す。

モノマー組成

| | 実施例 8 | 実施例 9 |
|----------|-------|-------|
| アクリロニトリル | 33部 | 34部 |
| ブタジエン | 56.5 | 59 |

17

18

メタクリル酸 10 2
ジビニルベンゼン 0.5 5

比較例 5

実施例 1 で使用したポリエステルエラストマーと架橋カルボキシ変性 NBR の使用割合を 90 : 10 に変え、プラベンダーを用いて混練を試みたが、混合の撹拌トルクが高くなりすぎたため、混練ができなかつた。次いで、4 インチロールを用いて、両成分を混合したのち、プレスによつてシートに成形し、これについて引張試験を行つたが、引張強度および引張伸度ともに低く、実用上の使用に耐えないレベルのものであつた。また射出成形等による成形も困難であり、加工性と物性の点から、架橋カルボキシ変性 NBR が本発明の特許請求の範囲に示す含有量の範囲を超えると、得られる組成物は実用上の使用に耐えないことがわか*

*つた。

実施例 10~15

実施例 1 の重合条件において下記のモノマー組成に変えて重合した以外は全て同じ条件で重合しゲル含率 88% のゴムを得た。

モノマー組成 (部)
アクリロニトリル 26
ブタジエン 52.5
n-ブチルアクリレート 14
メタクリル酸 6
ジビニルベンゼン 1.5
ポリエーテルエステル (デュートラル社製 PIBIFLEX®40M) と上記ゴム成分および可塑剤を実施例 1 と同様に表 2 に示す割合で混合し評価した。評価結果を表 2 に示した。

表 2

| 実施例 | | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|-------------|----------------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| 配合処 方(部) | ポリエーテルエステル | 90 | 90 | 90 | 80 | 60 | 50 |
| | ゴム | 10 | 10 | 10 | 20 | 40 | 50 |
| | 可塑剤 | | | | | | |
| | DUP | 25 | | 10 | 25 | | |
| | RS700 | | 12.5 | | | 5 | 5 |
| | BBP | | 12.5 | 5 | | 5 | 5 |
| | DINP | | | 10 | | | |
| 物性 | 硬度 (JISA) | 88 | 85 | 87 | 85 | 83 | 80 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 130 | 130 | 130 | 123 | 125 | 110 |
| | 圧縮永久歪 (%) | 48 | 46 | 47 | 46 | 45 | 44 |

可塑剤種

DUP ; フタル酸ウンデシル(新日本理化学製サンソサイザー®DUP)

RS700 ; ポリエーテルエステル系可塑剤(アデカ・アーガス化学製ADKICIZER®PS700)

BBP ; ブチルベンジルフタレート(大八化学製 BBP)

DINP ; ジイソノニルタレート(大八化学製 DINP)

f 発明の効果

本発明は、ポリエステルエラストマーに架橋されたゴムを 20 重量%以上含有するゴム成分を特定の量配合することにより、従来の熱可塑性ポリエ 40 ステル系エラストマーの課題であつた柔軟性と圧縮永久歪が改良され、かつ耐屈曲性、機械的強度に優れ、工業材料として優れた特性を有する熱可塑性エラストマーを得ることができる。

また、本発明においては、特定の架橋性単量体によつて架橋することにより、粒子径が小さいゴム成分を得ることができる。

そして、この粒子径が小さいゴム成分を、ポリエステルエラストマー成分中に分散混合することにより、品質の優れた組成物を安定的に生産することができる。

さらに、上記ゴム成分にカルボキシル基等の官

能基を導入することにより、一段と機械的強度の
優れた熱可塑性エラストマーを得ることができ

表

1

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|-----------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 配合 処方 | (A)ポリエステルエラストマー 成分 ポリエーテルエステル*1 ポリエステルエステル*2 | 50 | 70 | 30 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | (B)ゴム成分 架橋カルボキシ変性NBR 架橋NBR*3 カルボキシ変性NBR 架橋エポキシ変性NBR 架橋カルボキシ変性SBR | 50 | 30 | 70 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 架橋性単量体 化合物名 | ジビニ ルベン ゼン | ジビニ ルベン ゼン | ジビニ ルベン ゼン | ジビニ ルベン ゼン | ジビニ ルベン ゼン | ジビニ ルベン ゼン | EGDMA*4 |
| | 配合量 (部) ゴム中のゲル含有量(重量%) | 1 83.5 | 1 83.5 | 1 83.5 | 1 80 | 1 83.5 | 1 77.0 | 1 78 |
| 架橋されたゴムの粒子径 (Å) | | 750 | 750 | 750 | 800 | 750 | 1830 | 920 |
| 物性 | 硬度 (JIS A) | 85 | 86 | 83 | 84 | 95 | 82 | 85 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 124 | 171 | 91 | 61 | 191 | 85 | 121 |
| | 引張伸度 (%) | 620 | 670 | 580 | 350 | 330 | 610 | 640 |
| | 圧縮永久歪 (70°C×22hr) (%) | 45 | 43 | 55 | 44 | 52 | 47 | 47 |
| | 耐油体積変化率 (JIS 3号油120°C×70hr) (%) | 33 | 40 | | | | | |

| | | 実施例 | | 比較例 | | | | |
|-----------------|---|-----------|----------|-------------|-------------|-------------|--------|-----------|
| | | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 配合 処方 | (A)ポリエステルエラストマー成分 ポリエーテルエステル*1 ポリエステルエステル*2 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 10 |
| | (B)ゴム成分 架橋カルボキシ変性NBR 架橋NBR*3 カルボキシ変性NBR 架橋エポキシ変性NBR 架橋カルボキシ変性SBR | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 90 |
| | 架橋性単量体 化合物名 | ジビニルベンゼン | ジビニルベンゼン | ジビニルベンゼン | ジビニルベンゼン | ジビニルベンゼン | ZnO | ジビニルベンゼン |
| | 配合量 (部) ゴム中のゲル含有量(重量%) | 0.5 73 | 5 98 | 0.001 10 | 0.001 10 | 0.001 10 | 3 — | 1 83.5 |
| 架橋されたゴムの粒子径 (Å) | | 810 | 750 | — | — | — | — | 750 |
| 物性 | 硬度 (JIS A) | 85 | 86 | 84 | 95 | 87 | 85 | 69 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 115 | 125 | 65 | 195 | 71 | 97 | 45 |
| | 引張伸度 (%) | 670 | 610 | 430 | 320 | 260 | 360 | 110 |
| | 圧縮永久歪 (70°C×22hr) (%) | 43 | 43 | 95 | 87 | 65 | 95 | — |
| | 耐油体積変化率 (JIS 3号油120°C×70hr) (%) | | | | | | | |

注 *1：ペルブレンP40H(東洋紡績㈱製)

*2：ペルブレンS2000(東洋紡績㈱製)

*3：日本合成ゴム㈱製 NBR N201S

*4：EGDMA：エチレングリコールジメタクリレート